

分类号:  
学号: 20222018007

密级: 公开  
单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 负电子亲和势驱动的 GaN 传输层在钙钛矿电池 中的电子性质研究

学位申请人	付鹏杰
指导教师	杨晓东 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	物理学
研究方向	凝聚态物理
所在学院	理学院

中国·新疆·石河子  
2025年5月

分类号:  
学号: 20222018007

密级: 公开  
单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 负电子亲和势驱动的 GaN 传输层在钙钛矿电池 中的电子性质研究

学位申请人	付鹏杰
指导教师	杨晓东 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	物理学
研究方向	凝聚态物理
所在学院	理学院

中国·新疆·石河子  
2025年5月

**Negative Electron Affinity Driven Study on Electronic Properties of  
GaN Transport Layer in Perovskite Cells**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Natural Science**

By

**Pengjie Fu**

**(Physics)**

Dissertation Supervisor: Xiaodong Yang

May, 2025

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：付鹏杰

时间：2025年5月12日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：付鹏杰

时间：2025年5月12日

导师签名：杨晓东

时间：2025年5月12日

## 摘要

有机-无机卤化物钙钛矿鉴于其具有宽泛范围的可调节带隙、长的电荷载流子扩散长度、高吸收系数和易于溶液加工等优点，使它们在太阳能电池、光伏与光电器件等领域展现出显著的重要性并且成为了最受欢迎的研究课题之一。钙钛矿太阳能电池中的界面电荷传输层不仅可以提高性能，还能保护不稳定的钙钛矿活性层在工作环境中不降解。然而，接触界面的形成会产生费米能级钉扎 (FLP) 和高势垒，进而限制了电子转移效率。因此，设计钙钛矿/电子传输层形成弱钉扎和低势垒接触界面并且达到实用化程度来提高钙钛矿太阳能电池电子传输效率成为目前急需解决的主要问题之一。本文以无铅钙钛矿与 GaN 作为研究主体，运用第一性原理计算方法，通过元素置换、极性界面构建及电子传输层的尺寸效应，深入探究了钙钛矿体系内的能带工程、负功函数等电子行为以及电导性能。同时，本研究还对材料的偶极性质、反偏电压效应、负电子亲和势等物理现象的产生机理进行了解析与讨论。本文的研究具体内容如下：

(1) Ba-CsSrI<sub>3</sub> 中多层 GaN 传输层的电子性质研究。本研究报告了一种基于金属卤化物钙钛矿的新型半导体-半导体结(SSJ)以同时解决 FLP 和势垒对电子传输的限制。通过将 Ba<sup>2+</sup>钝化的二维无铅钙钛矿与 GaN 纳米片集成构建 Ba-CsSrI<sub>3</sub>/GaN SSJ，消除了高势垒并克服了界面间隙态，从而实现了有效的载流子迁移。研究发现，在 Ba/GaN(0001)界面形成的负电子亲和势(NEA)消除了界面偶极矩的不利影响，使电子能够自发地穿过 GaN 层实现电子-空穴的高效分离。肖特基-莫特规则证明 FLP 被控制在非常小的范围内。相比于块体原始结构，异质结直接带隙的形成进一步提升了载流子的传输。此外，随着 GaN 层数的增加，界面处的 NEA 保持不变，II 型能带排列变为零带隙，同时仍保持抽取电子的能力，形成电导率为  $7.79 \times 10^3$  S/cm 的低势垒接触。这些发现表明，GaN 作为 Ba-CsSrI<sub>3</sub> 钙钛矿的电子传输层在光伏器件、光电探测器和集成电路等应用中具有巨大的潜力。

(2) Sb-CsSrI<sub>3</sub> 中单层 GaN 传输层的电子性质研究。为了进一步消除 GaN 层之间的 FLP 并且降低界面势垒，本工作将 Sb<sup>3+</sup>表面改性的 CsSrI<sub>3</sub>(Sb-CsSrI<sub>3</sub>)与 GaN 形成范德华(vdW)接触界面。单层 GaN 与钙钛矿形成的强极性界面( $3.6 e \cdot \text{\AA}$ )削弱了接触势垒和 FLP 从而实现了有效的电荷转移。此外，在 Sb/GaN(0001)界面处激活的 NEA 消除了偶极矩的限制，使电子能够隧穿过 GaN 层逸出在表面。预测的钉扎因子( $S=0.95$ )接近肖特基-莫特极限。值得注意的是，零带隙与负功函数的形成在理论上也再次验证了 NEA 的存在。在同时考虑隧穿势垒和钉扎因子的情况下，实现了 83.7%的高隧穿效率和  $7.94 \times 10^3$  S/cm 的高电导率。本研究为设计高效稳定的钙钛矿电子传输层界面提供了新途径。

(3) Cs<sub>2</sub>AgXI<sub>6</sub> (X=Bi, In)中 GaN 传输层的光电性质研究。本研究通过高通量第一性原理计算构建了卤化物双钙钛矿 A<sub>2</sub>B<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>6</sub>和 GaN 之间 8 种 vdW 接触界面类型，覆盖了广泛的功函数和带隙，从而为构建具有所需接触类型的钙钛矿/GaN 提供了很大的自由度。根据筛选标准预测了两种具有低势垒接触、弱 FLP 和高载流子隧穿概率的潜在钙钛矿/GaN 结构(Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub>/GaN 和 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>/GaN)。此外，在 Cs/GaN(0001)界面处激活了 NEA，这使得电子能够自发地穿过 GaN 电子传输层，实现了 32.1%的光电转化效率。本工作对无铅双钙钛矿太阳能电池的选择和设计起到了积极的指导作用，对探索高效无铅钙钛矿电子传输层的设计具有深远意义。

**关键词：** GaN 传输层；费米能级钉扎；接触势垒；负电子亲和势；无铅钙钛矿

## Abstract

Organic inorganic halide perovskites have shown significant importance in the fields of solar cells, photovoltaics, and optoelectronics due to their wide range of adjustable band gaps, long charge carrier diffusion lengths, high absorption coefficients, and ease of solution processing, making them one of the most popular research topics. The interface charge transport layer in perovskite solar cells can not only improve performance, but also protect the unstable perovskite active layer from degradation in the working environment. However, the formation of the contact interface can result in Fermi level pinning (FLP) and high potential barriers, which in turn limit the efficiency of electron transfer. Therefore, designing perovskite/electron transport layers to form weak pinning and low potential barrier contact interfaces and achieving practicality to improve the electron transport efficiency of perovskite solar cells has become one of the main problems that urgently need to be solved. This article focuses on lead-free perovskite and GaN as the research subjects, using first principles calculation methods to investigate the band engineering, negative work function, and electrical conductivity of perovskite systems through element substitution, polar interface construction, and size effects of electron transport layers. At the same time, this study also analyzed and discussed the mechanisms of physical phenomena such as dipole properties, reverse bias voltage effect, and negative electron affinity of materials. The specific content of this study is as follows:

(1) Study on electronic properties of multilayer GaN transport layer in Ba-CsSrI<sub>3</sub>. This study reports a novel semiconductor semiconductor junction (SSJ) based on metal halide perovskite to simultaneously address the limitations of FLP and energy barriers on electron transport. By integrating Ba<sup>2+</sup> passivated two-dimensional lead-free perovskite with GaN nanosheets to construct Ba-CsSrI<sub>3</sub>/GaN SSJ, high potential barriers were eliminated and interface gap states were overcome, thereby achieving effective carrier migration. Research has found that the negative electron affinity (NEA) formed at the Ba/GaN (0001) interface eliminates the adverse effects of interface dipole moment, allowing electrons to spontaneously pass through the GaN layer and achieve efficient electron-hole separation. The Schottky-Mott rule proves that FLP is controlled within a very small range. Compared to the formation of direct band gaps in bulk heterojunction structures, the transport of charge carriers is further enhanced. In addition, as the number of GaN layers increases, the NEA at the interface remains unchanged, and the II type band alignment becomes zero bandgap while still maintaining the ability to extract electrons, forming a low barrier contact with a conductivity of  $7.79 \times 10^3$  S/cm. These findings indicate that GaN has great potential as an electron transport layer for Ba-CsSrI<sub>3</sub> perovskite in applications such as photovoltaic devices, photodetectors, and integrated circuits.

(2) Study on the electronic properties of single-layer GaN transport layer in Sb-CSrI<sub>3</sub>. In order to

further eliminate the FLP between GaN layers and reduce the interface potential barrier, this work forms a van der Waals (vdW) contact interface between  $\text{Sb}^{3+}$  surface modified  $\text{CsSrI}_3(\text{Sb-CsrI}_3)$  and GaN. The strong polarity interface ( $3.6 \text{ e}\cdot\text{\AA}$ ) formed between single-layer GaN and perovskite weakens the contact barrier and FLP, thereby achieving effective charge transfer. In addition, the activation of NEA at the Sb/GaN (0001) interface eliminates the limitation of dipole moment, allowing electrons to tunnel through the GaN layer and escape on the surface. The predicted pinning factor ( $S= 0.95$ ) is close to the Schottky-Mott limit. It is worth noting that the formation of zero bandgap and negative work function theoretically once again confirms the existence of NEA. By considering both the tunneling barrier and pinning factor, a high tunneling efficiency of 83.7% and a high conductivity of  $7.94\times 10^3 \text{ S/cm}$  were achieved. This study provides a new approach for designing efficient and stable perovskite electron transport layer interfaces.

(3) Study on the optoelectronic properties of GaN transport layer in  $\text{Cs}_2\text{AgXI}_6(\text{X}=\text{Bi, In})$ . This study constructed eight vdW contact interface types between halide perovskite  $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$  and GaN through high-throughput first principles calculations, covering a wide range of work functions and band gaps, providing great freedom for constructing perovskite/GaN with the desired contact types. Two potential perovskite/GaN structures with low barrier contact, weak FLP, and high carrier tunneling probability ( $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6/\text{GaN}$  and  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6/\text{GaN}$ ) were predicted based on screening criteria. In addition, NEA was activated at the Cs/GaN (0001) interface, allowing electrons to spontaneously pass through the GaN electron transport layer, achieving a photoelectric conversion efficiency of 32.1%. This work has played a positive guiding role in the selection and design of lead-free perovskite solar cells, and has profound significance for exploring the design of efficient lead-free perovskite electron transport layers.

**Key words:** GaN transport layer; Fermi level pinning; Contact potential barrier; Negative electron affinity; Lead free perovskite

## 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 钙钛矿太阳能电池的电子传输层.....	2
1.3 半导体接触界面当中的缺陷与挑战.....	5
1.3.1 费米能级钉扎(FLP)的基本原理.....	5
1.3.1.1 FLP 的物理机制及其起源.....	5
1.3.1.2 FLP 的内在因素.....	6
1.3.1.3 FLP 的外在因素.....	9
1.3.1.4 2D 器件中的理想接触与现实接触.....	9
1.3.1.5 FLP 机制.....	10
1.3.2 界面处的能量势垒.....	11
1.3.2.1 肖特基势垒.....	11
1.3.2.2 隧穿势垒.....	12
1.4 负电子亲和势(NEA)的原理及在 GaN 中的应用.....	13
1.4.1 NEA 的定义.....	13
1.4.2 NEA 电子发射材料.....	14
1.4.3 GaN 中的 NEA 效应.....	15
1.5 本论文的研究内容.....	16
第二章 理论基础与计算方法.....	17
2.1 第一性原理计算.....	17
2.1.1 薛定谔方程（多粒子体系）.....	17
2.1.2 Born-Oppenheimer 近似（绝热近似）.....	18
2.1.3 Hartree-Fock 近似.....	18
2.2 密度泛函理论.....	19
2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理.....	19
2.2.2 Kohn-Sham 方程.....	20
2.3 形变式理论.....	21
2.4 meta-GGA 泛函简介.....	22
2.4.1 DFT 的阶段性发展.....	22
2.4.2 SCAN 泛函的优势.....	23

2.5 VASP 计算软件介绍 .....	24
第三章 Ba-CsSrI <sub>3</sub> 与多层 GaN 传输层的电子性质研究 .....	25
3.1 引言 .....	25
3.2 计算细节 .....	26
3.3 结果与讨论 .....	27
3.3.1 二维 Ba-CsSrI <sub>3</sub> /GaN 异质结的结构稳定性 .....	27
3.3.2 二维 Ba-CsSrI <sub>3</sub> /GaN 异质结的界面偶极子和 NEA 效应 .....	34
3.3.3 二维 Ba-CsSrI <sub>3</sub> /GaN 异质结中的低势垒接触和 FLP .....	36
3.4 本章小结 .....	39
第四章 Sb-CsSrI <sub>3</sub> 与单层 GaN 传输层的电子性质研究 .....	40
4.1 引言 .....	40
4.2 计算细节 .....	41
4.3 结果与讨论 .....	42
4.3.1 钙钛矿/GaN 结构稳定性的研究 .....	42
4.3.2 Sb-CsSrI <sub>3</sub> /GaN 的强极化 NEA 界面和隧穿势垒 .....	46
4.3.3 Sb-CsSrI <sub>3</sub> /GaN 的 FLP 效应和电导率 .....	50
4.4 本章小结 .....	51
第五章 Cs <sub>2</sub> AgXI <sub>6</sub> (X=Bi, In) 中 GaN 传输层的光电性质研究 .....	52
5.1 引言 .....	52
5.2 计算细节 .....	53
5.3 结果与讨论 .....	53
5.3.1 A <sub>2</sub> B <sup>+</sup> B <sup>3+</sup> X <sub>6</sub> /GaN 结构的结构筛选 .....	53
5.3.2 Cs <sub>2</sub> AgBiI <sub>6</sub> /GaN 和 Cs <sub>2</sub> AgInI <sub>6</sub> /GaN 的电子性质 .....	55
5.3.3 Cs <sub>2</sub> AgBiI <sub>6</sub> /GaN 和 Cs <sub>2</sub> AgInI <sub>6</sub> /GaN 中的 NEA 效应 .....	57
5.3.4 Cs <sub>2</sub> AgXI <sub>6</sub> /GaN (X=Bi, In) 界面势垒当中的隧穿效应 .....	59
5.3.5 Cs <sub>2</sub> AgXI <sub>6</sub> /GaN (X=Bi, In) 的 FLP 的验证和光电性质研究 .....	61
5.4 本章小结 .....	63
第六章 结论与展望 .....	64
6.1 结论 .....	64
6.2 展望 .....	65
参考文献 .....	66
致谢 .....	80
作者简介 .....	81

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

太阳能电池将清洁的太阳能高效地转化为电能，为寻找环保与可再生能源提供了解决方案。钙钛矿太阳能电池(PSC)凭借其高转换效率(PCE)、简便经济的溶液制备方法以及出色的制造工艺和高度的灵活性而在太阳能电池中广受关注<sup>[1-3]</sup>。近年来，单结钙钛矿太阳能电池的 PCE 已从最初的 3.8% 跃升至经认证的 27.0%<sup>[4]</sup>。PSC 卓越的光伏性能主要得益于它独特的物理和化学性质，其结构式为  $ABX_3$  (见图 1-1(a))。通过调整“*A*”、“*B*”与“*X*”离子的配比及其构成，能够实现对材料性质的调控，为 PSC 光电转换器件性能的提升奠定了坚实基础。

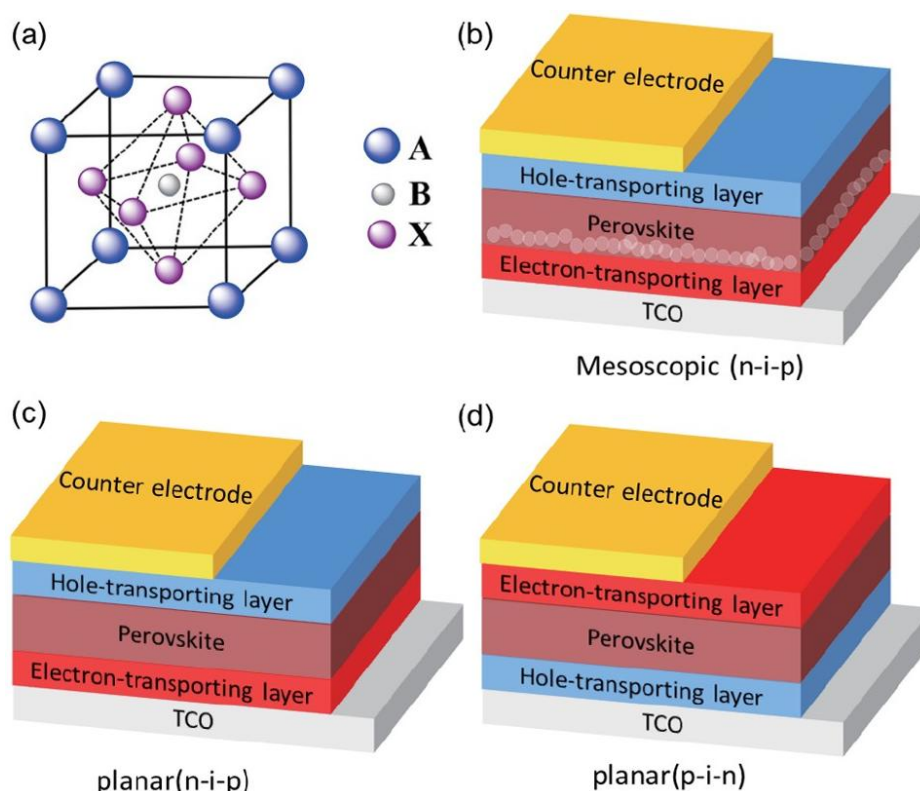


图 1-1 (a)钙钛矿材料的立方相晶体构型，(b-d)展示了常见的 PSC 器件结构的图示。其中，TCO 代表透明导电氧化物层<sup>[5]</sup>

Fig.1-1 (a)The cubic crystal configuration of perovskite materials, (b-d) shows diagrams of common PSC device structures. Among them, TCO represents the transparent conductive oxide layer<sup>[5]</sup>

常见的钙钛矿太阳能电池结构通常包括两个电极、一层钙钛矿光吸收材料、n型电子传输层(ETL)以及p型空穴传输层(HTL)<sup>[6]</sup>。在所述组件内,钙钛矿层有效嵌置于ETL与HTL之间旨在优化电荷传输效率。在制造PSC时,通常采用三种类型的器件配置,这些配置包括中孔n-i-p结构、平面n-i-p结构和平面p-i-n结构,其中“n”代表电子传输层,“p”代表空穴传输层,而“i”则表示钙钛矿层(见图1-1(b-d))。尽管钙钛矿材料在太阳能电池领域已经获得极大进步,但基于钙钛矿材料的实际应用方面仍然面临着几个挑战,包括二维(2D)钙钛矿材料大面积级器件制造的技术困难,材料结构中掺杂替代的不可应用性,2D表面与空气和水反应产生的不可控缺陷,传输层与钙钛矿界面处高接触电阻( $R_c$ )导致器件较低迁移率等<sup>[7]</sup>。目前钙钛矿太阳能电池的主要瓶颈除了稳定性以外,还包括费米能级钉扎(FLP)和传输势垒。在不同2D材料的界面处FLP现象可能导致不可控的高接触电阻,这些问题严重影响了未来可靠的2D电子器件的开发,尤其是在电荷传输和材料极性控制方面<sup>[8]</sup>。相比之下,传统的半导体的接触区通常经过重掺杂处理来解决这些问题<sup>[9]</sup>。然而,由于2D材料的超薄特性,无法使用重掺杂手段以提供自由电荷载流子。原则上,2D材料的原始表面应与相邻材料之间仅存在弱的范德华(vdW)相互作用,这在一定程度上有利于实现原子级薄层的隔离及新型异质结构器件的形成<sup>[10,11]</sup>。然而,这种弱相互作用在形成低电阻接触方面却面临着挑战。在2D材料接触界面中,vdW间隙可充当隧穿势垒引发界面电阻,导致电荷传输受到接触电阻的限制。此外,当2D材料与金属接触时由于费米能级的不匹配,会在界面形成肖特基势垒从而进一步增加接触电阻<sup>[12]</sup>。因此设计高效并且具有弱FLP和低势垒的PSC具有重要意义。

## 1.2 钙钛矿太阳能电池的电子传输层

电子传输材料(ETM)层在PSC中扮演关键角色,其功能包括吸收光生电子及防止空穴逆向转移。在这一部分我们将回顾PSC中常用的ETM并将其特性与设备性能相关联。

$TiO_2$ 源自染料敏化太阳能电池(DSSC),广泛应用于PSC中的ETM。 $TiO_2$ 具有四种晶相:锐钛矿、金红石、板钛矿和 $TiO_2$ -B都可作为优良的ETM。其良好的光学透过率、与钙钛矿的合适能级对齐(-4.2 eV)及深层价带最大值(-7.3 eV)使其在众多ETM中脱颖而出。基于 $TiO_2$ 的ETM通常由两部分组成:一层致密的 $TiO_2$ ,其作用是抑制空穴的传输;另外一层为介孔 $TiO_2$ 膜,它对钙钛矿晶体的成长有益并促进电子的传递。致密 $TiO_2$ 层通常由气溶胶超声喷涂或旋铸技术制备,而介孔 $TiO_2$ 层则通过旋转浇铸稀释的 $TiO_2$ 浆料制备,粒径为20-50 nm。2009年,Miyasaka等人<sup>[13]</sup>首次将致密和介孔

TiO<sub>2</sub> 结合用作 ETM，开发的无 HTM PSC 实现了 3.81% 的转换效率，随后在使用 spin-MeO<sub>2</sub> 作为 HTM 时其 PCE 迅速提升至超过 9%，证明了 TiO<sub>2</sub> 在 ETM 中的应用有效性<sup>[14]</sup>。TiO<sub>2</sub> 材料中普遍含有大量固有缺陷包括氧空位与三价钛离子，此类缺陷影响装置效能与持久性。Sargent 等人<sup>[15]</sup>通过实施掺杂与界面工程策略，使用氯封端的 TiO<sub>2</sub> 胶体纳米薄膜作为 ETM，实现了 20.1% 和 19.5% 的认证效率并展现出超过 500 小时的优异稳定性。

尽管 TiO<sub>2</sub> 在太阳能电池的 ETM 领域取得了显著进展，其固有限制如较低电子迁移率( $<1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )及活性光催化性能，依然阻碍了设备性能与持久稳定性。氧化锡(SnO<sub>2</sub>)因其特性快速地在 PSC 中被用作替代的电子传输层材料。SnO<sub>2</sub> 展现出较高的电子迁移率(约  $240 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )、优越的紫外线耐受性、较高的可见光穿透性及较低的制备温度(低于 180°C)。多种方法已被报道用于制备 SnO<sub>2</sub> 膜，例如 Yan 等人<sup>[16]</sup>采用溶胶-凝胶法，通过旋转流延 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 前驱体溶液，经过 180 °C 的低温退火获得致密的 SnO<sub>2</sub> 单晶薄膜。Correa-Baena 等<sup>[17]</sup>通过化学浴沉积技术得到了高性能的 SnO<sub>2</sub> 材料，其中滞后现象可忽略不计，获得了高达 21% 的转换效率。You 等人<sup>[18]</sup>通过溶液处理 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒前驱体来制备 ETM，显示出高效的电荷提取效率。此外，原子层沉积技术(ALD)也被用于精细控制薄膜形貌能够生长出致密的 SnO<sub>2</sub> 纳米晶。Hagfeldt 等人<sup>[19]</sup>通过 ALD 从四(二甲氨基)锡(IV)前驱体制备 SnO<sub>2</sub> ETM 得到致密无针孔的薄膜，其开路电压(Voc)高达 1.19 V 且无滞后的转换效率超过 18%。

表 1-1 采用不同有机 ETM 的 PSC 所展现出的光伏性能参数<sup>[7]</sup>

Table 1-1 Photovoltaic performance parameters exhibited by PSC using different organic ETMs<sup>[7]</sup>

器件结构	开路电 压(V)	短路电流密度 (mA cm <sup>-2</sup> )	填充因 子	光电转化效 率(%)
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /C1/PC <sub>61</sub> BM/Al	1.12	23.83	79.09	21.08
ITO/SnO <sub>2</sub> /C2/(FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> /spin-OMeTAD/Au	1.12	24.1	78.9	21.3
FTO/TiO <sub>2</sub> /C3/MAPbI <sub>3</sub> /OMeTAD/Au	1.086	18.0	75	14.4
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /C4/PC <sub>61</sub> BM/Al	1.105	23.46	81.36	21.10
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /C5/C <sub>60</sub> /BCP/Cu	1.06	22.7	80.0	19.3
ITO/PTAA/PFNBr/FAPbI <sub>3</sub> /C6/C <sub>60</sub> /BCP/Cu	1.12	24.65	83.49	23.08
ITO/TiO <sub>2</sub> /P1/MAPbI <sub>3</sub> (Cl)/OMeTAD/Au	1.09	22.8	73.7	18.3
ITO/PEDOT: PSS/MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /P3/Ag	0.98	21.9	0.78	16.7
ITO/PEDOT: PSS/MAPbI <sub>3</sub> /P4/BCP/Ag	1.00	22.0	77.4	17.0
ITO/PEIE/S1/MAPbI <sub>3</sub> /spin-OMeTAD/Ag	1.06	21.5	75.1	17.12
ITO/PEDOT: PSS/MAPbI <sub>3</sub> /S3/LiF/Al	1.07	21.83	77.8	18.1
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /F1/C <sub>60</sub> /BCP/Cu	1.11	22.96	76.5	19.5

ZnO 在钙钛矿太阳能电池中的应用较为罕见，主要因为其碱性( $\text{pH} > 8.7$ )会导致大多数钙钛矿体系中酸性  $\text{MA}^+$  阳离子的降解。为解决这一问题对 ZnO 薄膜进行界面改性。例如 Gao 等人<sup>[20]</sup>通过氯(Cl)钝化 ZnO 表面氧空位，提高了器件效率并抑制了滞后同时保护了钙钛矿薄膜增强了稳定性。Zheng 等人<sup>[21]</sup>则采用硫化策略，将 ZnO 转换为 ZnS，在紫外光照射下实现了 20.7% 的电子传递效率和超过 500 小时的稳定性。为了进一步避免  $\text{MA}^+$  引发的不稳定性，Snaith 等人<sup>[22]</sup>使用无 MA (Cs, FA 混合)钙钛矿系统作为光吸收剂，从而显著增强了界面的稳定性。研究表明，ZnO 是一种可行的 ETM，但需避免 MA 阳离子的存在。基于此，Lu 等人<sup>[23]</sup>在全无机( $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) PSC 中成功应用 ZnO ETM 实现了超过 20% 的转换效率，并展现出良好的环境和光照稳定性。

相较于无机电子传输材料，有机电子传输材料展现出诸多显著优势：首先，其光电性能与形貌特征能够经分子结构的精细调控而得以优化；其次，这类材料具备钝化钙钛矿薄膜缺陷的能力，有效抑制由富电子杂原子或杂环化合物触发的非辐射复合过程；再者，有机 ETM 支持溶液加工法，与低温处理、柔性基底及大面积制造工艺高度兼容且展现出卓越的重复性，为 PSC 的商业化进程铺平了道路。表 1-1 详细归纳了相关器件的结构设计与光伏性能参数。富勒烯衍生物在 PSC 中作为 ETM 得到了广泛应用，这得益于它们与钙钛矿材料较高的能级匹配度以及出色的电子提取与传输性能。具体而言，富勒烯衍生物在 PSC 中起到了促进电子提取与传输的关键作用。Li 及其研究团队<sup>[24]</sup>通过巧妙地在经典富勒烯材料  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ (简称 C3)的 C3 位置上接枝噻吩和氨基功能基团，成功调整了其能级结构。这一创新使得新开发的富勒烯衍生物 C1 的最低未占分子轨道(LUMO)能级相较于 C3 更为接近钙钛矿的 CBM，从而极大地促进了电荷的收集与传输，进而提升了器件的整体性能。此外，Zhan 等人<sup>[25]</sup>则采用了带有锚定羟基的富勒烯衍生物 C2 作为 ETM，对常规 PSC 中的  $\text{SnO}_2$  进行了修饰。C2 凭借其锚定羟基的特性能够有效地钝化  $\text{SnO}_2$  表面存在的欠配位锡(Sn)缺陷。这一作用显著增强了钙钛矿/ $\text{SnO}_2$  界面处的光生电荷提取效率，进而有效地抑制了电荷复合现象的发生。

萘嵌苯二酰亚胺聚合物是一类基于萘二酰亚胺(NDI)和萘嵌苯二酰亚胺(PDI)的聚合物半导体。由 P1-P4 表示的萘嵌苯二酰亚胺聚合物因其良好的电子传输能力、可调 LUMO 能级、丰富的杂原子及出色的稳定性，成为 PSC 中极具潜力的电子传输材料 ETM<sup>[26]</sup>。首先，萘嵌苯二酰亚胺聚合物可以钝化 PSC 的缺陷。Zhan 等人<sup>[27, 28]</sup>合成了两种具有氨基烷基侧链(P1)或二噻吩并噻吩单元(P2)的基于 PDI 的聚合物，并将它们分别引入到规则 and 倒置 PSC 中作为 ETM。P1 可以有效钝化规则 PSC 的  $\text{TiO}_2$  表面上的欠配位 Ti 缺陷，而 P2 可以有效钝化倒置 PSC 的钙钛矿表面上的欠配位 Pb 缺陷。基于这些 PDI 聚合物的 PSC 消除了滞后表现出优异的性能。其次，并苯二酰亚胺聚合物可以促进 PSC 的电子提取和传输。Huang 等人<sup>[29]</sup>开发了一种基于 NDI 的聚合物 P3 作为 ETM，以取代倒置 PSC 中的富勒烯。与富勒烯相比，P3 具有更合适的 LUMO 能级，

更高的电子迁移率和更低的膜厚敏感性。与聚合物相比，NDI、PDI 和氮杂并苯小分子具有一些优点，例如化学结构和分子量确定，重复性更好，已被广泛引入 PSC 作为 ETM。首先，这些小分子可以促进 PSC 的电子传输和缺陷钝化。Jen 及其同事<sup>[30]</sup>开发了一种基于 PDI 的小分子 S1，具有延长的 $\pi$ -共轭平面和氨基烷基侧链。扩展的 $\pi$ 共轭平面可以增强电子传输层中的 $\pi$ - $\pi$ 堆积和载流子迁移率，氨基侧链可以钝化缺陷。基于 S1 的 PSC 显著提高了性能。其次，这些小分子可以提高 PSC 的热稳定性。Kwon 等人<sup>[31]</sup>将茛满基团引入 NDI 并开发了基于 NDI 的分子 S2。茛满基团上的脂环族和芳香族基团的构象刚性和芳香性显著增强了 S2 的分子内和分子间相互作用，进而赋予材料优异的热稳定性，在 100 摄氏度下连续加热 500 小时后保留了其原始 PCE 的 90%。

氮化镓(GaN)是一种直接带隙半导体，其体带隙为 3.4 eV（纤锌矿晶体），类似于金属氧化物(TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>等)<sup>[32, 33]</sup>，由于其良好的透明度、出色的化学稳定性以及极高的理论电子迁移率（高达 1000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup> 在 300K），成为 PSC 中极具前景的 ETL 候选者。到目前为止，GaN 已被应用于高电子迁移率晶体管、InGaN 基太阳能电池和光电探测器<sup>[34]</sup>等领域。据调查 Alex Zettl 等人报道了一种基于 GaN ETL 的 PSC，其中 GaN ETL 是通过在 Si 晶片上对商业 GaN 进行相对复杂的处理制备的<sup>[35]</sup>。GaN 薄膜通常通过金属有机化学气相沉积(MOCVD)和分子束外延(MBE)沉积在 SiC、蓝宝石或晶体硅基板上<sup>[36, 37]</sup>。到目前为止，已经通过脉冲激光沉积（PLD）和电子回旋共振等离子体增强 MOCVD 技术实现了在 300-600°C 温度范围内沉积 GaN 薄膜<sup>[38]</sup>。此外，GaN 薄膜也在 150°C 以下通过射频磁控溅射沉积<sup>[39]</sup>。等离子体增强原子层沉积（PEALD）是一种典型的低温沉积技术，PEALD 因其自限制生长机制而具有独特的优势，如对薄膜均匀性、保形性和亚纳米厚度的高度控制。因此，基于成熟的制备方法，GaN 电子传输层可以通过相同的方法应用在钙钛矿太阳能电池。

## 1.3 半导体接触界面当中的缺陷与挑战

### 1.3.1 费米能级钉扎(FLP)的基本原理

#### 1.3.1.1 FLP 的物理机制及其起源

研究表明，二维(2D)器件中的 FLP 现象，其物理机制与 Si 和 III-V 半导体器件中金属-半导体界面的机制存在显著差异。这些差异主要源于以下几个因素：首先，2D 材料中缺乏有效的掺杂技术；其次，在与金属的接触界面处，会形成范德华 vdW 间隙；再者，接触金属时可能会促成新的杂化相的形成；最后，由于电流拥挤效应，金属界

面处的载流子密度呈现出不均匀性。这些因素共同作用，导致 2D 器件中出现较高的接触电阻。尤为关键的是，2D 材料因其原子级的超薄特性故而极易受到界面缺陷的影响。这些缺陷会诱发界面间隙态，进而引发 FLP 现象。我们进一步将这些界面间隙态细分为金属诱导间隙态(MIGS)和无序诱导间隙态(DIGS)，并据此探讨了 FLP 的起源。

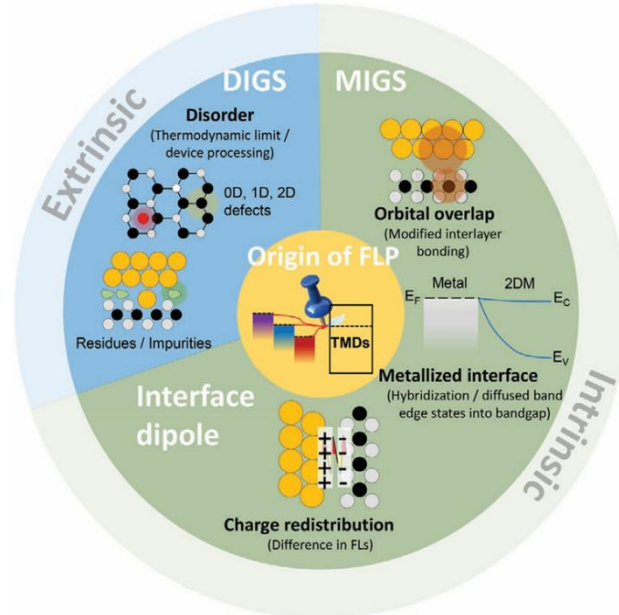


图 1-2 FLP 分类起源概述图<sup>[12]</sup>

Fig.1-2 Overview diagram for classified origins of FLP<sup>[12]</sup>

图 1-2 提供了一个全面的概览，详细展示了 FLP 的起源分类，包括 MIGS、界面偶极子以及 DIGS 等关键要素，同时深入阐述了这些起源背后的物理机制及其特定的贡献因素。举例来说，在  $\text{MoS}_2$  材料中，硫空位的存在会在其带隙内诱发 FLP 现象<sup>[40, 41]</sup>。此外，值得注意的是，当在  $\text{MoS}_2$  上构建金属接触时，所采用的处理条件对缺陷的形成具有显著影响<sup>[42]</sup>。这些由金属接触引入的缺陷，相较于诸如硫属元素空位等本征缺陷往往能更为强烈地触发 FLP 效应<sup>[43, 44]</sup>。因此，深入理解结构性缺陷以及接触界面，对改善二维器件电子性能显得尤为关键和重要。

Tejedor<sup>[45]</sup>将同样的想法应用于半导体异质结构，其中，对于带边不连续性中的能量，一个半导体的体积态会隧穿到另一个半导体上。界面 IGS 和偶极子这些缺陷态后来被称为是半导体的固有性质<sup>[46]</sup>，它们是决定金属-半导体接触和半导体异质结构处的能带结构排列的基本物理机制。换句话说，在所有半导体界面处都适用。

### 1.3.1.2 FLP 的内在因素

FLP 的内在因素包括 MIGS 和界面偶极子。在传统半导体中，金属附着后其表面的价电子波函数需要与半导体中的波函数重叠使得费米能级在界面处对齐，这种现象导致了深度衰减到半导体中的间隙态称为 MIGS，而固定表面能态的现象称为 FLP。相比之下，二维 TMD 中 MIGS 与金属的相互作用比传统半导体更为复杂。除了金属/半

导体界面外, Tejedor 还将界面能隙态扩展到半导体-半导体异质结<sup>[45]</sup>。Mönch 进一步发现, 除了横向均匀界面的肖特基势垒高度(SBH)外, 实验观察到的半导体异质结界面的能带偏移、界面能隙态和电负性与理论预测一致<sup>[47]</sup>。因此, 对于钙钛矿/电荷传输层界面和钙钛矿/钙钛矿界面, 能带偏移也可以通过相同的方法来预测<sup>[48, 49]</sup>, 因为界面间隙状态可以从相邻半导体的能带结构的虚拟间隙状态导出(即, 一个半导体的自由电子态隧穿到另一个中)。在二维过渡金属硫化物(TMD)中, MIGS 被认为是 FLP 的重要贡献者。研究表明, TMD 中金属的 d 轨道与 S 族元素的 p 轨道存在强烈杂化, 这种轨道重叠可能会扭曲薄 TMD 的特性<sup>[50]</sup>, 尤其是铝等具有 p 轨道价电子的金属, 它们大多数会导致 TMD 形成普通的肖特基接触。已知钙钛矿是相当不稳定的, 使用诸如紫外光发射光谱之类的技术进行可靠的频带偏移测量是具有挑战的, 包括消除衬底/钙钛矿界面的影响, 表面充电, 表面污染和退化, 能带边缘的准确拟合, 表面光电压等等。这些因素可能导致能带偏移测定的不准确性。例如, 目前对光谱的边缘和背景的线性拟合是最常用的近似之一。当频带边缘未被良好定义时, 这种方法可能是有问题的。可以通过使用计算的电子态密度拟合前沿或在半对数标度上绘制前沿来进行改进<sup>[51]</sup>。关于表面光电压, 与或不与照明相关的测量有助于解释这种效应。此外, 还必须考虑超高真空下的表面充电和化学分解。当通过物理或化学气相沉积制造钙钛矿多晶固体膜并通过 UPS 原位测量时, 钙钛矿膜在沉积有机电荷传输层之前表现出相对干净的表面。在这种理想条件下, 预期钙钛矿/电荷传输层界面处的能带对准提供简单的真空能级对准。最近, 这一简单的规则已被证明为 MAPbI<sub>3</sub> 和常用的有机半导体的 HOMO 之间测量的几个带偏移<sup>[52]</sup>。

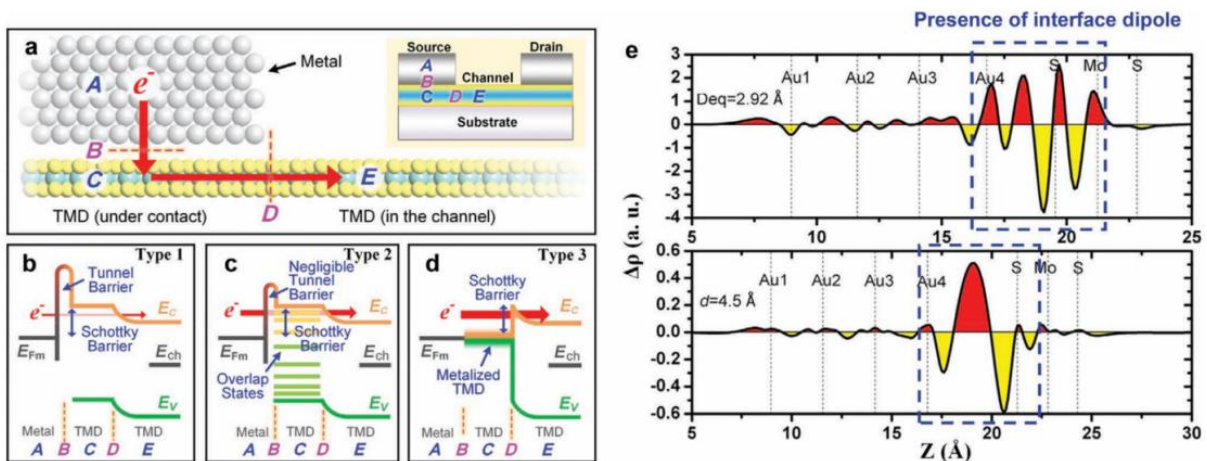


图 1-3 (a)金属-TMD 界面的示意图, (b-d)基于金属-TMD 相互作用的强度具有不同接触界面模型的三种分类带结构。(e)沿着 Au-MoS<sub>2</sub> 界面的平均电荷差的理论预测, 表明界面偶极子的形成<sup>[50]</sup>

Fig.1-3 (a) Schematic diagram of metal TMD interface, (b-d) three classification band structures with different contact interface models based on the strength of interaction. (e) Theoretical predictions of the average charge difference along the Au-MoS<sub>2</sub> interface indicate the formation of interface dipoles<sup>[50]</sup>